

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-56856

(P2002-56856A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02

識別記号

4/86

F I

H 0 1 M 8/02

4/86

テ-マ-ト\* (参考)

L 5 H 0 1 8

E 5 H 0 2 6

M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-244958 (P2000-244958)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 鈴木 修一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

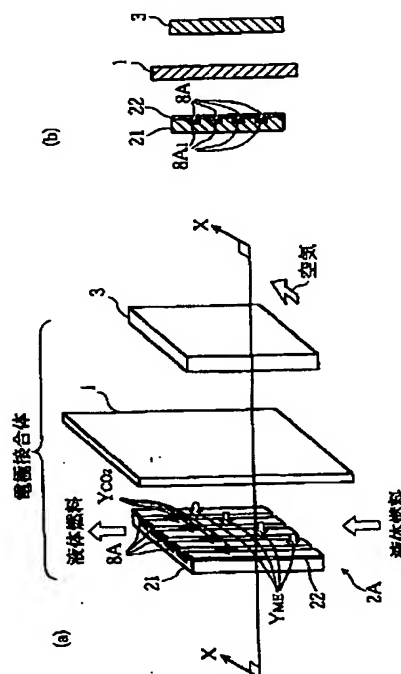
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体燃料を用いる燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 ガス発生が起こる液体燃料を用いても安定した性能が得られる、液体直接供給型の燃料電池を提供すること。

【解決手段】 液体燃料は、固体高分子電解質膜1と燃料極2Aの触媒層との界面部分において形成された溝8Aに沿って触媒層22に接触した状態で流れながら触媒層22に供給される(矢印 $Y_{FE}$ )。そして、燃料極2Aで発生した二酸化炭素などのガスは、溝8Aを流れる液体燃料中に速やかに拡散するとともにその流束によって電池外部に排出される(矢印 $Y_{CO2}$ )。このため、液体燃料は、二酸化炭素による気泡によってその拡散が妨げられることがなく、燃料極2Aに速やかに且つ均一的に拡散される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質に触媒部を備えた燃料極及び酸化剤極を配してなるセルを有した燃料電池であって、電解質と燃料極の触媒部の境界部分において、電解質又は触媒部表面に液体燃料供給用の流路溝が形成されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記液体燃料は電極反応によってガス発生を伴う成分を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記液体燃料を含む溶液は酸性であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記液体燃料供給用の流路溝には、当該溝形状を保持するための中空構造の支持体が設けられていることを特徴とする請求項 1 から 3 の何れかに記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液体燃料を用いた液体直接供給型の燃料電池に関し、特に、液体燃料を供給する構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は水素などの燃料と空気などの酸化剤ガスをセル内で電気化学的に反応させ電力を発生させるようにしたものである。燃料電池は使用される電解質の種類によって数種類に分類される。このうち、電解質に固体分子膜を用いるタイプは固体高分子型燃料電池（PEFC）と呼ばれ、100℃以下でも作動させることができるため扱いが容易である。この PEFC の燃料としてメタノールなどの液体燃料を選択した場合、水素などに比べ燃料の容積あたりのエネルギーが高いので、自動車などの移動体用途、携帯機器の電源用途などでの使用に適している。特に、液体供給型の直接型メタノール燃料電池（DMFC）は、燃料であるメタノールを改質することなく直接負極に供給するもので、炭化水素の改質器を使用している燃料電池と比較して、システム全体を小型、軽量化できる利点がある。

【0003】 DMFC は、一般には、ナフィオン（DuPont 社の登録商標）に代表される水素イオン導電性を有する固体高分子電解質膜の両主表面側を、触媒部を取り付けた 2 つの多孔性電極で挟んだ構造を持つ。そして、作動時には、負極（いわゆる燃料極）にメタノールが直接供給され、正極（いわゆる空気極）には酸素又は空気が供給される。これにより、負極では、メタノールと水とが反応して二酸化炭素と水素イオンを生じ、正極では、酸素と水素イオンとが反応して水が生成する。この全反応は、つまり、メタノールと酸素とから水と二酸化炭素が生成する反応である。燃料となるメタノールは循環させて用いるのが一般的で、未反応のメタノールは燃料電池本体外部で回収され、メタノールの濃度を再調製したのち、再び燃料電池本体に供給される。

【0004】 固体高分子電解質膜を用いる DMFC の構成の一例を図 5 に模式的に図示した断面図である。この図に示すように、固体高分子電解質膜 1 と燃料極 2 及び空気極 3 とからなる電極接合体が、燃料又は空気を供給するための流路を設けたセパレータ 4（燃料極 2 との接触部は省略）及びセパレータ 5、並びにシール/固定用のバッキン 7 を備えたセル枠体 60、61 で固定されて単位セルが構成される。このセル枠体 60、61 には後述されるセパレータ 4、5 に通ずる、反応/生成物を供給/排出するための通路が備わっている。セパレータ 4 及びセパレータ 5 には、燃料又は空気を流すための流路 8、5A が設けられており、また、燃料極 2 及び空気極 3 に接触して集電を行なう役割も有している。燃料は導入路 9 から電池に導入され負極側のセパレータ 4 に形成された流路 8 を通じ、未反応分の二酸化炭素排ガスは排出路 10 から電池外に排出される。

【0005】 図 6 に前記電極接合体の分解斜視図を示す。この図 6 に示すように、電極接合体は、固体高分子電解質膜 1 がその両主表面にそれぞれ配置された燃料極 2 及び空気極 3 で挟み込まれた状態になっており、通常、ホットプレスなどの融着手段を用いて一体化されている。燃料極 2 及び空気極 3 は、電極基板上に電極触媒作用を持つ触媒層を備えたものが一般的である。この電極基板は燃料又は酸化剤ガス及び水蒸気、二酸化炭素排ガスの通路となっており、かつ集電の機能も有していなければならない。一般的にカーボンペーパーのような導電性の多孔質体に撥水性物質を添加したものが知られる。触媒層は多くの場合に白金微粒子を含む触媒と撥水性物質から構成され、触媒を混合してペースト或いはインク状にしたのち、電極基板の片面（固体高分子電解質膜 1 と接触する面）上に担持される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、負極触媒層側では電極反応によって発生する二酸化炭素が蓄積するため、多孔質の電極基板を介して、セパレータ側に速やかに拡散させなければならない。しかし、セパレータ側では液体状の燃料が循環されており、電極基板を介して触媒層側に燃料が供給されるため、電極基板の多孔部は液体の燃料が浸透しており、負極で生成した二酸化炭素が電極基板の多孔部や触媒層に気泡となって滞留しやすく、散逸しにくい。生成二酸化炭素が気泡となって滞留すると、滞留した部分では燃料の供給がスムーズに行われず、有効な電極面積が減少し、性能の低下をもたらす。この生成二酸化炭素が電極内から排出されれば性能は回復するが、滞留と排出が不定期に繰返されるため、安定な性能が得られにくい。

【0007】 これを避けるために、電池温度を高温にして電池内で燃料を気化させたり、液体燃料を蒸発させて供給する方法があるが、生成二酸化炭素は拡散しやすくなるものの、液体燃料を蒸発させるための装置と熱量が

別途必要となり、システム全体の効率の低下と大型化を招くため、携帯機器用などへの適用が難しくなる。以上のことはDMFCに限らず、液体の状態で燃料を供給して電池反応によりガス発生を伴うタイプの燃料電池（大概の有機燃料は負極で酸化され二酸化炭素を生じる）にも同様に当てはまる。従って、液体の状態で燃料を供給する燃料電池を効率的に発電させるには、触媒層で発生する排ガスを速やかに拡散させることが重要となる。本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであって、ガス発生が起こる液体燃料を用いても安定した性能が得られる、液体直接供給型の燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、電解質に触媒部を備えた燃料極及び酸化剤極を配してなるセルを有した燃料電池であって、電解質と燃料極の触媒部の境界部分において、電解質又は触媒部表面に液体燃料供給用の流路溝が形成されていることを特徴とする。

【0009】これにより、従来のように、燃料極側の多孔性の電極基板を経由させることなく、液体燃料は流路から直接的に燃料極の触媒層全体に供給されることになるので、触媒層で発生したガスが速やかに触媒層から液流に拡散移動し、系外に排出される。しかも、電池温度を高温にして電池内で燃料を気化させたり、液体燃料を蒸発させて供給するなど、システム全体の効率の低下と大型化を招くこともない。

【0010】なお、単純に触媒層を一般に支持する導電性の電極基板（燃料拡散板）を取り除いて、触媒層を流路側に露出させて当該触媒層に液体燃料を接触させるようにして供給することでも、本発明のように触媒層で発生したガスを速やかに拡散させ、かつ、系外に排出させることはできると思われるが、この場合には集電性が低下し期待するほどの性能の向上は望めない。その点、本発明は、電極基板背面に燃料を流さないの、集電機能を低下させることなくガス拡散・排出性の向上を図ることができる。

【0011】ここで、前記液体燃料は電極反応によってガス発生を伴う成分を含むものが一般的であり、また、その場合に本発明の意義がある。液体燃料からの反応生成物がいくつか存在する場合（例えば、二酸化炭素に到る中間生成物として酸がある）でも、電極反応によってガス成分を生じる液体燃料であれば本発明は有効である。

【0012】ここで、前記液体燃料を含む溶液を酸性とすることが望ましい。上記のように電解質又は触媒部表面に液体燃料供給用の流路溝を設けると、溝が形成された部分では、触媒部と固体高分子膜とは接触していないので、そのぶん両者間の水素イオン導電性は若干低下することになるが、溶液を酸性とすることでこれを補うこ

とができる。

【0013】ここで、前記液体燃料供給用の流路溝には、当該溝形状を保持するための中空構造の支持体を設けることができる。電解質の組成などによって程度は異なるが、電解質に固体高分子電解質膜を用いたときには、その膜組成によっては、水やメタノールによって膨潤する性質を持つ場合がある。従って、溝形状を維持するための支持体を設けることにより、膨潤した電解質が流路溝を塞ぐことがないようにすることができる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明にかかる実施の形態のDMFCについて図面を参照しながら具体的に説明する。

<DMFCの概略>図1は、本実施の形態にかかるDMFC<sub>1</sub>の構成を示す断面図である。

【0015】この図に示すDMFC<sub>1</sub>は、上記した従来のDMFC（図5）と基本構成は同様であるが、燃料極2Aの固体高分子電解質膜側の表面に燃料を供給するための溝8Aが設けられていることと、燃料極側セパレータ4Aには燃料が流れる溝がなく集電のためにのみ用いられることが異なる。導入路9、排出路10の端は燃料極2Aに設けられた溝8Aと連結しており、ポンプ等の装置をセル外部に接続して、液体を導入・排出できる。但し、燃料極の固体高分子膜側に溝8Aを設けているため、固体高分子電解質膜1との接触面積が少なく、水素イオン導電性は若干低下する。電流密度が小さければ特に問題はないが、供給する液体に酸性の溶液を用いれば、水素イオンの伝達能力を補うことができる。その際には導入路9、排出路10は内壁にフッ素系樹脂など耐酸性のものを用いることが望ましい。

【0016】図2に、電極接合体の部分の分解斜視図（図（a））及び水平断面図（図（b））；図（a）のx-x線を含む水平断面図）を示した。この図に示すように、燃料極2Aは、燃料の流路となるストライプ状の複数本の溝8A<sub>1</sub>を片面に設けた電極基材21の溝形成表面に触媒層22を備えたもので、触媒層22表面で溝8A<sub>1</sub>に対応した箇所に複数本の前記溝8A（図中では、溝の数が4本しかないがこの数は任意であり、もっと数は多くても構わない）がストライプ状に形成されている。

【0017】そして、溝8Aにメタノール水溶液が、セパレータ5に形成された溝5Aに空気が供給されることで、上記したような、メタノールと酸素とから発電が行われ、水と二酸化炭素が生成する。なお、上記説明では単セルの構造を示しただけであるが、出力要求に応じてこれらを複数個組み合わせることもできる。

【0018】<DMFCの詳細>上記構成のDMFC<sub>1</sub>において、液体燃料は、固体高分子電解質膜1と燃料極2Aの触媒層との界面部分において形成された溝8Aに沿って触媒層22に接触した状態で流れながら触媒層22

10

20

30

40

50

に供給される（図2中矢印 $Y_{H_2}$ ）。そして、燃料極2Aで発生した二酸化炭素は、従来のように、多孔性の電極基板を経由させて触媒層に液体燃料を供給する場合のような、燃料供給する多数の孔の封鎖による二酸化炭素が気泡となって触媒層内や電極基板の孔内部や触媒層と電極基板との界面部に滞留するという現象が生じず、溝8Aを流れる液体燃料中に速やかに拡散移動するとともにその流束によって電池外部に排出される（図2中矢印 $Y_{CO_2}$ ）。このため、液体燃料は、二酸化炭素による気泡によってその拡散が妨げられることがなく、燃料極2Aに速やかに且つ均一的に拡散される。

【0019】従って、排ガスが滞留することによる電極面積の減少が起こらず、効率良く発電が行なわれる。なお、以上のように液体燃料は、溝8Aから直接触媒層22に拡散され、二酸化炭素も溝8Aを流れる液体燃料の流束により排出されるので、電極基板21は、従来のものと異なり、ガス透過性を備えていなくても良い。従って、燃料極2Aは、従来のリブ付きセパレータ板のリブのある表面に触媒層を設けたものと等しい構成とすることもできる。この場合には燃料電池の構成部材数を減少させることができる。

【0020】また、供給する液体燃料のメタノール濃度や、用いる固体高分子電解質膜の組成によっては、固体高分子電解質膜が膨潤し、液体燃料の供給溝を塞ぐ可能性があるため、液体燃料の流路が確実に確保されるように、例えば、壁面に多数の小孔が形成されたテフロン（登録商標）管などを燃料流路をなす溝8A内にこれに沿うように配置しておくこともできる。

【0021】なお、液体燃料供給用の溝8Aを複数本形成し、その溝に液体燃料を流すと、リブの頂部に位置する触媒層には液体燃料が供給されず有効な電極反応面積が低下するのではないかとと思われるが、溝に対応する触媒層には直接的に液体燃料が供給され、また、溝と対応しない部分のリブの頂部に位置する触媒層にも、電解質への液体燃料の浸透作用によって、電解質を経由して触媒層に供給されることから、触媒層全体として均一的な反応が行われ有効な電極反応面積は低下することがない。特に、電解質に水素イオン導伝性を有する固体高分子膜を用い、液体燃料にメタノールなどのアルコール系の液体を用いた場合に浸透作用は強いものがある。

【0022】また、上記説明では、燃料極は、リブが予め形成された電極基板と、この上に形成された触媒層とからなるものであったが、これに限られず、多孔質の平板の電極基板に触媒層を浸透させ、基板中に充分な量の触媒層を残す程度に、基板表面にリブを切削等により形成したものであっても構わない。

＜変形例＞液体燃料を供給する経路は、上記のように燃料極2Aの触媒層22と固体高分子電解質膜1との界面部分に形成された溝8Aから供給したが、これに限られず以下のような態様も考えられる。

【0023】図3（図2の（b）に相当する図）に変形例を示す。この図に示すように、燃料極の触媒層の表面に溝8Aを設けるのではなく、燃料極2Aは、従来の平板状のものとし、固体高分子電解質膜1の表面に溝1Aを例えばストライプ状に形成することによっても、液体燃料の流路8Aを形成することもできる。そして、この電極基板21と触媒層22との間に形成された溝8Aに液体燃料を流すと、上記同様に液体燃料の拡散・二酸化炭素の拡散の作用効果を奏する。

【0024】＜実施例＞以上の実施の形態に基づいて各要素の材料等を具体的に規定したDMFCを作製した。その具体的な内容は以下のとおりである。まず、電極基板21として、幅2mm、深さ2mmの溝を2mm間隔となるように成形した、5cm角のカーボン製の緻密なセパレータ（電極基板）を作製した。これに白金とルテニウムの原子比1：1からなる合金を担持した炭素粉末と固体高分子電解質のアルコール分散液と、バインダとなるポリテトラフルオロエチレン溶液からなる触媒スラリーを、セパレータの凸面側全面（溝部を含む）に塗布し、乾燥させ、ホットプレスし、燃料極2を作製した。空気極3は、撥水处理済みのカーボンペーパーの表面に、白金を担持した炭素粉末と固体高分子電解質とバインダとからなるポリテトラフルオロエチレンからなる触媒スラリーを塗布し、80℃で1時間乾燥して作製された。ここで、燃料極の白金量は約1.2mg/cm<sup>2</sup>、空気極の白金量は約0.8mg/cm<sup>2</sup>となるようにした。これらを固体高分子電解質膜であるナフィオン117膜に対して、電極の触媒を取り付けた面がナフィオン側になるようにして挟み、140℃、2分間ホットプレスして接合して膜電極接合体が出来上がる。これを燃料極側のセパレータ4A、空気極側のセパレータ5、及びパッキン7を備えたセル枠体60A、61（図1参照）及びリード（不図示）と組み合わせ、図1に示すDMFC単セルが作製される。

【0025】＜比較例＞燃料極の構造を空気極と同様に、電極基板にカーボンペーパーを用い、触媒層をカーボンペーパー上に形成し、燃料極側セパレータに燃料を流すための溝が設けられていること以外は実施例と同様に図5に示した従来のDMFCを作製した。これを上記実施例に対する比較例とする。

【0026】＜性能の検討＞実施例及び比較例について、電池温度を70℃として、空気極に空気を1L/minで供給し、実施例には1mol/Lメタノール＋硝酸0.1mol/Lの水溶液を、比較例には、1mol/Lメタノール水溶液をそれぞれ20mL/min供給し、DMFCの特性を測定した。図4にI-V特性図を示す。

【0027】この結果から実施例にかかるDMFCの方が優れることが分る。これは、燃料極側触媒層が液体燃料の液流に接触していることで、触媒層に発生したガスが速やかに触媒層から液流に拡散移動し排出される

10

20

30

40

50

ため、排ガスの滞留による電極面積の現象が起こらないことによるものである。なお、当該実施形態の欄の中で述べた本発明は、DMFCだけではなく、ジメチルエーテル、ホルマリンなどのその他の液体燃料を用いた燃料電池にも適用することができ、特に反応に伴いガスを発生するタイプの液体燃料を用いる場合に有効である。

#### 【0028】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明は、電解質に触媒部を備えた燃料極及び酸化剤極を配してなるセルを有した燃料電池であって、電解質と燃料極の触媒部の境界部分において、電解質又は触媒部表面に液体燃料供給用の流路溝が形成されていることを特徴とする。これにより、従来のように、燃料極側の多孔性の電極基板を経由させることなく、液体燃料は流路から直接的に燃料極の触媒層略全体に供給されるようになるので、触媒層で発生したガスが速やかに触媒層から液流に拡散移動し、系外に排出される。しかも、電池温度を高温にして電池内で燃料を気化させたり、液体燃料を蒸発させて供給するなど、システム全体の効率の低下と大型化を招くこともない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態にかかるDMFCの構成を示す断面図である。

【図2】電極接合体の分解斜視図及び水平断面図であ

る。(a)は、分解斜視図である。(b)は、図(a)におけるx-x線を含む水平断面図である。

【図3】変形例にかかるDMFCにおける電極接合体の水平断面図である。

【図4】実施例及び比較例にかかるDMFCのI-V特性を示した特性図である。

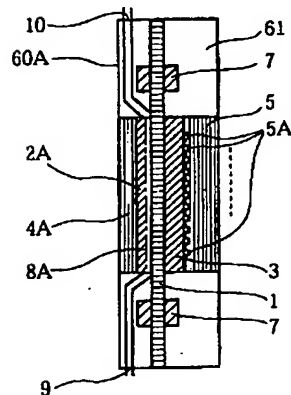
【図5】従来のDMFCの構成を示す断面図である。

【図6】従来のDMFCの電極接合体の分解斜視図である。

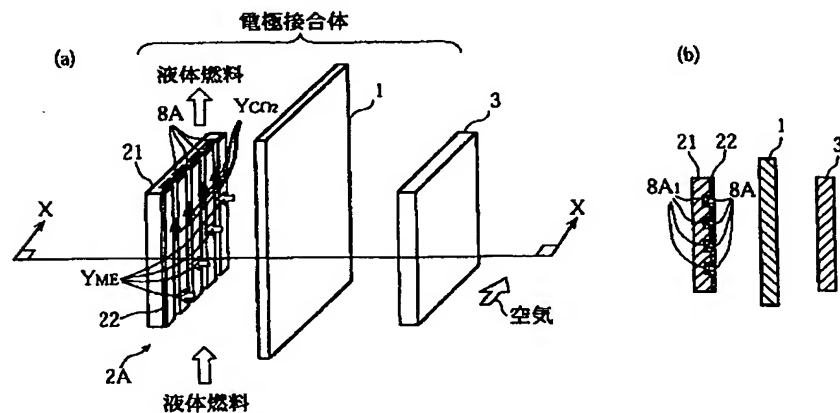
#### 【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2, 2A 燃料極
- 3 空気極
- 4, 4A セパレータ (燃料極側)
- 5 セパレータ
- 7 パッキン
- 8 燃料流路
- 8A 溝 (燃料供給路)
- 9 導入路 (液体燃料用)
- 10 排出路 (液体燃料用)
- 20 21 電極基板 (燃料極)
- 22 触媒層 (燃料極)
- 60, 60A 燃料極側セル枠体
- 61 空気極側セル枠体

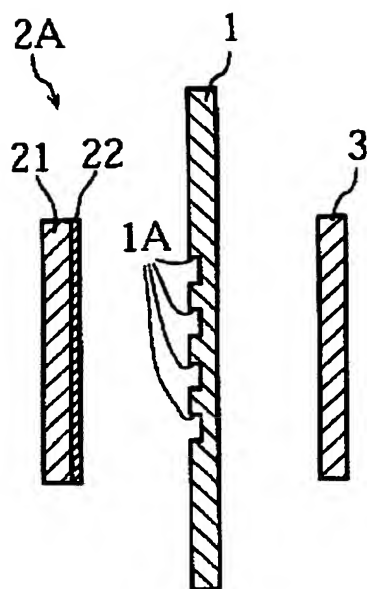
【図1】



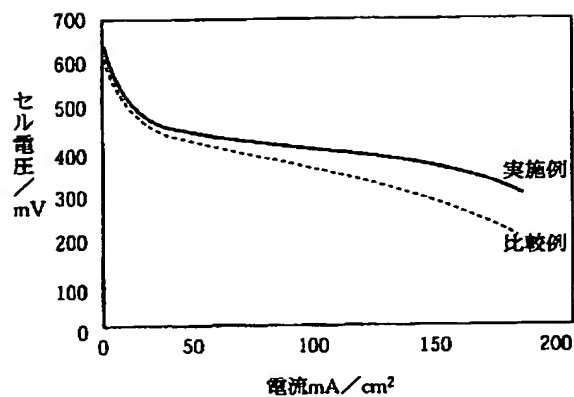
【図2】



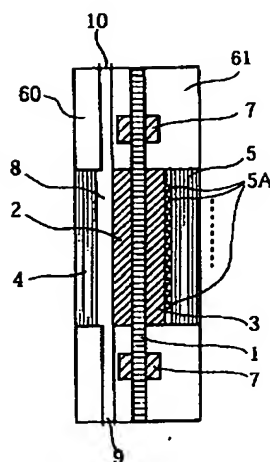
【図3】



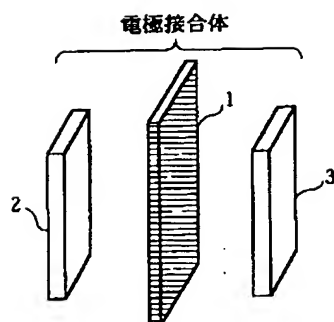
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 幸徳  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 近野 義人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
Fターム(参考) 5H018 AA04 AA06 AA07 AS02 BB01  
BB03 BB06 BB08 CC06 DD08  
EE03 EE05 EE19  
5H026 AA09 CC01 CC03 CX04 EE02  
EE05 EE19